

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204244

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C08L 77/06

C08K 3/00

(21)Application number : 11-008988

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1999

(72)Inventor : OKA HIDEAKI  
TAMURA KOZO

## (54) POLYAMIDE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide composition capable of giving a molded product, which is excellent in heat resistance, dimensional stability and surface smoothness when moisture is absorbed and which has a good surface appearance, and also a molded product made of the composition.

SOLUTION: The polyamide composition is obtained by compounding 100 pts.wt. of a polyamide (A), which is composed of dicarboxylic acid units (a) containing 60 to 100 mole% of terephthalic acid units, and diamine units (b) containing 60 to 100 mole% of aliphatic alkylenediamine units having 6 to 18 carbon atoms, and 0.1 to 120 pts.wt. of an inorganic filler (B) having an average particle size of 2  $\mu$ m or below. The molded product is made of the polyamide composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] a terephthalic-acid unit — 60-100-mol % — the dicarboxylic acid unit (a) to contain and the aliphatic series alkylene diamine unit of carbon numbers 6-18 — 60 - 100-mol % — the polyamide constituent with which mean particle diameter comes to blend the inorganic bulking agent (B) 0.1 2 micrometers or less - the 120 weight sections to the (Polyamide A) 100 weight section which consists of a diamine unit (b) to contain.

[Claim 2] The polyamide constituent according to claim 1 whose aliphatic series alkylene diamine units of carbon numbers 6-18 are 1 and 9-nonane diamine unit and/or the 2-methyl -1, and 8-octane diamine unit.

[Claim 3] The polyamide constituent according to claim 1 or 2 whose limiting viscosity [ $\eta$ ] measured at 30 degrees C among the concentrated sulfuric acid of a polyamide (A) is 0.4 - 3.0 dl/g.

[Claim 4] Mold goods which consist of a polyamide constituent of claim 1-3 given in any 1 term.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods which consist of the polyamide constituent and it which consist of half-aromatic polyamide and an inorganic bulking agent which has specific mean particle diameter. If the polyamide constituent of this invention is used, it will excel in the thermal resistance at the time of moisture absorption, dimensional stability, and surface smooth nature, and mold goods with a beautiful surface appearance will be obtained.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the crystalline polyamide represented by nylon 6, Nylon 66, etc. from the former is widely used from the ease of the outstanding property and melting shaping as the object for garments, the fiber for industrial materials, or general-purpose engineering plastics, on the other hand, the trouble of the poor dimensional stability by heat-resistant lack and water absorption is also pointed out. Especially, in the electrical and electric equipment and the electronic-parts field, the demand to the formation of small high performance is high, and a more advanced demand has come to be made to a manufacturing technology or an ingredient in recent years. For example, the osmosis of the so-called surface mount technology which can do high density assembly is remarkable as the mounting approach of the electronic parts to a substrate, and the ingredient which was excellent in reflow pewter thermal resistance, surface smooth nature, and dimensional stability in connection with it came to be required.

[0003] The various polyamide constituents using half-aromatic polyamide are proposed to the demand of such a world. For example, it is indicated by JP,59-53536,A that the polyamide constituent which comes to blend with half-aromatic polyamide the powdered bulking agent whose mean particle diameter is 0.1mmum-200micrometer is excellent in thermal resistance, a mechanical property, chemical property, and a moldability.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when mean particle diameter which is concretely indicated by the example of JP,59-53536,A used the powdered bulking agent which is about 20-35 micrometers according to research of this invention persons, it was checked that the advanced demand of the world of satisfying the thermal resistance at the time of moisture absorption, dimensional stability, and all the surface smooth nature cannot be satisfied.

[0005] The purpose of this invention is excellent in the thermal resistance at the time of moisture absorption, dimensional stability, and surface smooth nature, and is to offer the mold goods with which a surface appearance consists of the polyamide constituent and it which give beautiful mold goods.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, to half-aromatic polyamide, this invention persons begin, when mean particle diameter blends an inorganic bulking agent 2 micrometers or less, they are excellent in the thermal resistance at the time of moisture absorption, dimensional stability, and surface smooth nature, and came to complete a header and this invention for the polyamide constituent which gives mold goods with a beautiful surface appearance being obtained.

[0007] namely, this invention — a terephthalic-acid unit — 60-100-mol % — the dicarboxylic acid unit (a) to contain and the aliphatic series alkylene diamine unit of carbon numbers 6-18 — 60 - 100-mol % — mean particle diameter is related with the polyamide constituent which comes to blend the inorganic bulking agent (B) 0.1 2 micrometers or less — the 120 weight sections to the (Polyamide A) 100 weight section which consists of a diamine unit (b) to contain. Furthermore, this invention relates to the mold goods which consist of this polyamide constituent.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. as the dicarboxylic acid unit which constitutes the polyamide (A) used for this invention — a terephthalic-acid unit — 60 - 100-mol % — it contains — \*\*\*\* — 70 - 100-mol % — containing — desirable — 90 - 100-mol % — containing is still more desirable. When the content of a terephthalic-acid unit is less than [ 60 mol % ], since many physical properties, such as the low absorptivity of the polyamide constituent obtained and chemical resistance, fall, it is not desirable.

[0009] As other dicarboxylic acid units other than a terephthalic-acid unit A malonic acid, a dimethyl malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, 2-methyl adipic-acid, trimethyl adipic-acid, pimelic-acid, 2, and 2-dimethyl glutaric acid, Aliphatic series dicarboxylic acid, such as 3 and 3-diethyl succinic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and a suberic acid; 1, 3-cyclopentane dicarboxylic acid, Alicyclic dicarboxylic acid, such as 1 and 4-

cyclohexane dicarboxylic acid; Isophthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 7-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-phenylene dioxy diacetate, 1,3-phenylenedioxy diacetate, diphenic acid, 4, and 4-OKISHIJI benzoic acid. The unit guided from aromatic series dicarboxylic acid, such as diphenylmethane -4, 4-dicarboxylic acid, diphenylsulfone -4, 4-dicarboxylic acid, 4, and 4-biphenyl dicarboxylic acid, can be mentioned, and one sort or two sorts or more can be included among these. It is desirable to include the unit guided from aromatic series dicarboxylic acid also in these. Furthermore, the unit guided from multiple-valued carboxylic acids, such as trimellitic acid, trimesic acid, and pyromellitic acid, can also be included within limits with melting shaping possible in which.

[0010] as the diamine unit (b) which constitutes the polyamide (A) used for this invention — the aliphatic series alkylene diamine unit of carbon numbers 6-18 — 60 — 100-mol % — it contains — \*\*\*\* — 75 — 100-mol % — containing — desirable — 90 — 100-mol % — containing is still more desirable. When the content of the aliphatic series alkylene diamine unit of carbon numbers 6-18 is less than [ 60 mol % ], since the thermal resistance at the time of moisture absorption of the polyamide constituent obtained, dimensional stability, and surface smooth nature fall, it is not desirable. As an aliphatic series alkylene diamine unit of these carbon numbers 6-18 For example, 1, 6-hexanediamine, 1, 7-heptane diamine, 1, 8-octane diamine, 1, 9-nonane diamine, 1, 10-Decan diamine, Straight chain-like aliphatic series alkylene diamine; 1-butyl -1, such as 1 and 11-undecane diamine, 1, and 12-dodecane diamine, 2-ethane diamine, 1 and 1-dimethyl-1,4-butanediamine, 1-ethyl-1,4-butanediamine, 1, 2-dimethyl-1,4-butanediamine, 1, 3-dimethyl-1,4-butanediamine, 1, 4-dimethyl-1,4-butanediamine, 2, 3-dimethyl-1,4-butanediamine, The 2-methyl -1, 5-pentane diamine, the 3-methyl -1, 5-pentane diamine, 2, the 5-dimethyl -1, 6-hexanediamine, 2, the 4-dimethyl -1, 6-hexanediamine, The 3 and 3-dimethyl -1, 6-hexanediamine, 2, and 2-dimethyl -1, 6-hexanediamine, 2, 2, 4-trimethyl -1, 6-hexanediamine, 2 and 4, 4-trimethyl -1, 6-hexanediamine, The 2, 4-diethyl -1, 6-hexanediamine, 2, and 2-dimethyl -1, 7-heptane diamine, 2, the 3-dimethyl -1, 7-heptane diamine, 2, the 4-dimethyl -1, 7-heptane diamine, 2, the 5-dimethyl -1, 7-heptane diamine, the 2-methyl -1, 8-octane diamine, The 3-methyl -1, 8-octane diamine, the 4-methyl -1, 8-octane diamine, 1, the 3-dimethyl -1, 8-octane diamine, 1, the 4-dimethyl -1, 8-octane diamine, 2, the 4-dimethyl -1, 8-octane diamine, 3, the 4-dimethyl -1, 8-octane diamine, The 4, 5-dimethyl -1, 8-octane diamine, 2, and 2-dimethyl -1, 8-octane diamine, The 3 and 3-dimethyl -1, 8-octane diamine, 4, and 4-dimethyl -1, 8-octane diamine, The unit guided from branched-chain aliphatic series alkylene diamines, such as the 5-methyl -1 and 9-nonane diamine, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more can be used among these.

[0011] In the above-mentioned aliphatic series alkylene diamine unit, the unit guided from 1, 6-hexanediamine, 1, 8-octane diamine, 2-methyl -1, 8-octane diamine, 1, 9-nonane diamine, 1, 10-Decan diamine, 1, and 11-undecane diamine, 1, 12-dodecane diamine, etc. is desirable. Especially, 1 and 9-nonane diamine unit and/or the 2-methyl -1, and 8-octane diamine unit are the most desirable. When using together 1 and 9-NONANN diamine unit and the 2-methyl -1, and 8-octane diamine unit, it is desirable that it is 99:1-1:99, as for the mole ratio of 1, the 9-NONANN diamine unit:2-methyl -1, and 8-octane diamine unit, it is more desirable that it is 95:5-40:60, and it is still more desirable that it is 90:10-60:40. If the polyamide which contains 1 and 9-nonane diamine unit and/or the 2-methyl -1, and 8-octane diamine unit at an above-mentioned rate is used, since the mold goods in which the thermal resistance at the time of moisture absorption, dimensional stability, and surface smooth nature were more excellent will be obtained, it is desirable.

[0012] It is desirable, 10% or more of the end group of the chain is [ 40% or more of ] more desirable, it is still more desirable, and, as for the polyamide (A) used for this invention, the closure of the 70% or more is carried out with end encapsulant. If the rate of the end closure uses 10% or more of polyamide, since the polyamide constituent in which melting stability, hot water resistance, etc. were more excellent will be obtained, it is desirable.

[0013] The rate of the end closure of a polyamide (A) can measure the number of the ends by which the closure was carried out with the carboxyl group end, the amino-group end, and end encapsulant which exist in the polyamide, respectively, and can ask for it by the following formula (1). As for the number of each end groups, it is desirable to ask from the integral value of the property signal corresponding to each end group by  $^1\text{H-NMR}$  in respect of precision and simplicity.

[0014]

Rate (%) of the end closure =  $[(A-B) / A] \times 100$  (1)

A expresses a chain end group total (this is usually equal the twice of the number of polyamide molecules) among [type, and B expresses the total number of a carboxyl group end and an amino-group end.]

[0015] Although there will be especially no limit if it is the compound of the monofunctional nature which has the amino group of a polyamide end or a carboxyl group, and reactivity as end encapsulant, a point to monocarboxylic acid or monoamines, such as reactivity and the stability of a closure end, are desirable, and points, such as an ease of handling, to monocarboxylic acid is more desirable. In addition, acid anhydrides, such as phthalic anhydride, mono-isocyanate, mono-acid halide, monoester, and monoalcohol can be used.

[0016] As monocarboxylic acid used as end encapsulant If it has reactivity with the amino group, although there will be especially no limit For example, an acetic acid, a propionic acid, a butanoic acid, a valeric acid, a caproic acid, a caprylic acid, A lauric acid, a tridecyl acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, Alicyclic monocarboxylic acid [ such as aliphatic series monocarboxylic acid; cyclohexane carboxylic acid ], such as pivalate and an isobutyl acid; A benzoic acid, Aromatic series monocarboxylic acid, such as a toluic acid, alpha-naphthalene carboxylic acid, beta-naphthalene carboxylic acid, a methylnaphthalene carboxylic acid, and a phenylacetic acid, or the mixture of such arbitration can be mentioned. Also in these, the acetic acid from points, such as reactivity, the stability of a closure

end, and a price, a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, a caproic acid, a caprylic acid, a lauric acid, a tridecyl acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, and especially a benzoic acid are desirable.

[0017] As monoamine used as end encapsulant Although there will be especially no limit if it has reactivity with a carboxyl group For example, monomethylamine, ethylamine, propylamine, a butylamine, Hexylamine, an octyl amine, a DESHIRU amine, a stearyl amine, Aliphatic series monoamines, such as dimethylamine, diethylamine, a dipropyl amine, and dibutyl amine; Cyclohexylamine, Alicyclic monoamines, such as dicyclohexylamine; the mixture of aromatic series monoamines, such as an aniline, a toluidine, a diphenylamine, and a naphthylamine, or such arbitration can be mentioned. Also in these, the butylamine from points, such as the stability of reactivity, a high-boiling point, and a closure end and a price, hexylamine, an octyl amine, a DESHIRU amine, a stearyl amine, cyclohexylamine, and especially an aniline are desirable.

[0018] It is desirable that the limiting viscosity  $[\eta]$  measured at 30 degrees C among concentrated sulfuric acid is 0.4 - 3.0 dl/g, as for the polyamide (A) used for this invention, it is more desirable that it is 0.6 - 2.0 dl/g, and it is still more desirable that it is 0.8 - 1.6 dl/g. If limiting viscosity  $[\eta]$  uses the above-mentioned thing within the limits, since the polyamide constituent excellent in kinetic property, thermal resistance, etc. is obtained, it is desirable.

[0019] As for the inorganic bulking agent (B) used for this invention, it is desirable that mean particle diameter needs to be 2 micrometers or less, and it is 0.05-1.9 micrometers, and it is more desirable that it is 0.1-1.8 micrometers. By using the thing of the above [ mean particle diameter ] within the limits, mold goods excellent in surface smooth nature, surface beautiful nature, thermal resistance, dimensional stability, and all the moldabilities are obtained.

[0020] As an inorganic bulking agent (B) used for this invention for example, a calcium carbonate, a silica, and an aluminum silicate (a kaolin  $\rightarrow$  clay, pyrophyllite, a bentonite, and a magnesium silicate (talc  $\rightarrow$ ) Attapulgit, a calcium silicate (xonotlite, straw SUTONAITO), A magnesium oxide, a magnesium hydroxide, a magnesium carbonate, a hydrotalcite, An alumina, a sericite, a mica, boric-acid aluminum, potassium titanate, Titanium oxide, a calcium sulfate, a barium sulfate, magnesium sulfate, a zinc oxide, a barium carbonate, boron nitride, molybdenum disulfide, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more can be used among these. Also in these, the calcium carbonate from a viewpoint of a price, the ease of dealing with it, etc., a kaolin, clay, pyrophyllite, talc, a silica, etc. are desirable in the ease of carrying out of industrial acquisition. As a configuration of these inorganic bulking agents, although amorphism, a needle, and tabular any are sufficient, if the thing of amorphism is used, mold goods with little anisotropy of dimensional stability will be obtained, and if a needlelike or tabular thing is used, mold goods with high reinforcement and elastic modulus will be obtained. Furthermore, the front face of an inorganic bulking agent (B) is the purpose which raises the dispersibility to the inside of a polyamide, and it is desirable to be processed by the macromolecule or the low-molecular finishing agent of a silane coupling agent, a titanium coupling agent, and others.

[0021] As for the polyamide constituent of this invention, it is desirable to contain the above-mentioned inorganic bulking agent (B) at a rate of the 0.1 - 120 weight section, and to contain at a rate of the 0.5 - 110 weight section to the above-mentioned (Polyamide A) 100 weight section. The mold goods the content of an inorganic bulking agent (B) excelled [ mold goods ] in the case of under the 0.1 weight section to the (Polyamide A) 100 weight section at thermal resistance, dimensional stability, surface smooth nature, and all the surface beautiful nature are not obtained. On the other hand, the moldability is inferior when the content of an inorganic bulking agent (B) exceeds the 120 weight sections to the (Polyamide A) 100 weight section.

[0022] Organic bulking agents, such as the usual glass fiber, a carbon fiber, liquid crystal resin fiber, an inorganic bulking agent with a larger mean diameter than 2 micrometers, graphite, and polytetrafluoroethylene, etc. can be used for the polyamide constituent of this invention within limits by which the effectiveness of this invention is not spoiled if needed. in addition, the need  $\rightarrow$  responding  $\rightarrow$  other type polymer; coloring agent; ultraviolet ray absorbent; Mitsuyasu, such as a polyphenylene sulfide, polyolefine, polyester, an aliphatic series polyamide, polyphenylene oxide, and a liquid crystal polymer,  $\rightarrow$  a law  $\rightarrow$  flame-retarder; crystalline-nucleus agents, such as anti-oxidant; antistatic-agent; bromination polymers, such as a-izing agent; hindered phenol system, a thio system, the Lynn system, and an amine system, antimony oxide, and a metal hydroxide,  $\rightarrow$ ; plasticizer; release agent; lubricant etc. can also be blended.

[0023] The polyamide constituent of this invention can manufacture other components by mixing by the desired approach if needed [ above / polyamide (A), inorganic bulking agent (B), and if needed ]. For example, after mixing other components at a predetermined rate if needed [ above / polyamide (A), inorganic bulking agent (B), and if needed ] using the mixer of a vertical mold which is usually used for mixing of resin, or a water flat tip, it can manufacture by carrying out melting kneading using melting kneading machines, such as a single screw extruder, a twin screw extruder, a kneader, and a Banbury mixer. As the other approaches, other components may be blended, for example in the polymerization phase of a polyamide (A) an inorganic bulking agent (B) and if needed.

[0024] In case mold goods are manufactured using the polyamide constituent of this invention, generally according to the class of mold goods made into the purpose, an application, a configuration, etc., the various shaping approaches and shaping equipment which are used to the thermoplastics constituent can be used. For example, mold goods can be manufactured by the method of fabricating arbitration, such as injection molding, extrusion molding, press forming, blow molding, calender shaping, and flow casting shaping. Melting of the polyamide constituent of this invention can be carried out within the cylinder of the injection molding machine with which cylinder temperature was adjusted to 280-340 degrees C, and, specifically, mold goods can be manufactured by

introducing in the metal mold of a predetermined configuration (injection). moreover, cylinder temperature carries out melting of the polyamide constituent within the extruder adjusted to 280–340 degrees C — making — a mouthpiece — a fibrous Plastic solid can be manufactured by spinning from a nozzle. Furthermore, when cylinder temperature carries out melting of the polyamide constituent within the extruder adjusted to 280–340 degrees C and extrudes from a T die, a film and sheet-like mold goods can be manufactured.

[0025] The mold goods obtained from the polyamide constituent of this invention can also be used where the enveloping layer which consists of a coating, a metal, an other type polymer, etc. on the surface of mold goods is formed further.

[0026] The mold goods obtained from the polyamide constituent of this invention are excellent in the thermal resistance at the time of moisture absorption, dimensional stability, and surface smooth nature, and since the surface appearance is beautiful, they can be used for various applications, such as place-equipped-with-a-water-supply components, such as autoparts, such as moving parts, such as reflecting mirrors, such as electronic parts, such as a connector, a switch, a relay, and a printed wired board, and a lamp reflector, a gear, and a cam, and an air intake manifold and a sink, various ornament components or a film, a sheet, and fiber, for example.

[0027]

[Example] Although an example is given and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted at all by these. In addition, the following approaches estimated the limiting viscosity in an example, the appearance of mold goods, the irregularity on the front face of mold goods, pewter-proof nature, and dimensional stability.

[0028] Limiting viscosity [ $\eta$ ]: The polyamide was melted to concentrated sulfuric acid, the sample solution of 0.05 g/dl, 0.1 g/dl, 0.2 g/dl, and 0.4 g/dl was prepared, respectively, the flowing-down time amount (second) in 30 degrees C of each sample solution was measured, the intrinsic viscosity of each sample solution was computed from the following formula (2), and concentration made the value which extrapolated it to concentration 0 limiting viscosity [ $\eta$ ] (dl/g).

[0029]

$$\eta_{inh} = (\text{dl/g}) [\ln(t_1/t_0)] / c \quad (2)$$

the inside of [type, and  $\eta_{inh}$  — the intrinsic viscosity (dl/g) of each sample solution — in  $t_0$ ,  $t_1$  expresses the flowing-down time amount (second) of the sample solution, and  $c$  expresses the concentration (g/dl) of the sample in a solution for the flowing-down time amount (second) of a solvent. ]

[0030] The appearance of mold goods: Mold goods with a 4cm[ 10cm by ] x thickness of 1mm were produced with injection molding, and viewing estimated the appearance of mold goods.

[0031] Irregularity on the front face of mold goods: The center section of the piece of injection molding with a 4cm [ 10cm by ] x thickness of 1mm was perpendicularly fractured to the flow direction, and the maximum of the irregularity on the front face of mold goods was measured by observing a cross section under a microscope.

[0032] Pewter-proof nature (thermal resistance at the time of moisture absorption) : the piece of injection molding with a 4cm[ 10cm by ] x thickness of 1mm the constant temperature of 80 degrees C and 90%RH — after leaving it in a constant humidity chamber for 24 hours, the appearance change at the time of making it immersed for 60 seconds during a 260-degree C pewter bath was observed visually, and the case where appearance change of "O", camber, bulging, etc. produced the case where appearance change does not arise was estimated as "x."

[0033] Dimensional stability: Heating contraction (flow direction) when heating the piece of injection molding with a 4cm[ 10cm by ] x thickness of 1mm at 160 degrees C for 4 hours was measured.

[0034] example of reference 1 terephthalic-acid 3256. — the nitrogen purge of 1g (19.60 mols), 1, 2960.9 g (17. zero mol) 9-nonane diamine, the 2-methyl -1, 8-octane diamine 474.9 (3.0 mols), a 97.7 g (0.80 mols) benzoic acid, 6.8g (it is 0.1 % of the weight to a raw material) of sodium hypophosphite monohydrates, and the 2.2l. of distilled water was put in and carried out to the autoclave of 20l. of content volume. It stirred for 30 minutes at 100 degrees C, and the temperature up of the internal temperature was carried out to 210 degrees C over 2 hours. At this time, the pressure up of the autoclave was carried out to 22kg/cm<sup>2</sup>. After continuing a reaction then for 1 hour, a temperature up is carried out to 230 degrees C, and it was made to react after that for 2 hours, keeping temperature at 230 degrees C, extracting a steam gradually, and keeping a pressure at 22kg/cm<sup>2</sup>. Next, lowered the pressure to 10kg/cm<sup>2</sup> over 30 minutes, it was made to react for further 1 hour, and limiting viscosity [ $\eta$ ] obtained the prepolymer of 0.21 dl/g. Under 100 degrees C and reduced pressure, it dried for 12 hours and this was ground to the magnitude of 2mm or less. Solid state polymerization of this was carried out under 230 degrees C and 0.1mmHg for 10 hours, and the melting point obtained [ 308 degrees C and limiting viscosity [ $\eta$ ] / 1.04 dl/g and the rate of the end closure ] the polyamide of the white which is 90%.

[0035] The polyamide was obtained by manufacturing like the example 1 of reference except using the example 2 of reference, 3 dicarboxylic acid components, a diamine component, and end encapsulant (benzoic acid) at a rate shown in the following table 1. The limiting viscosity [ $\eta$ ] of the obtained polyamide and the rate of the end closure are shown in the following table 1.

[0036]

[Table 1]

|       | ポリアミド用原料 |              |           |              |       |              | ポリアミド                   |              |
|-------|----------|--------------|-----------|--------------|-------|--------------|-------------------------|--------------|
|       | ジカルボン酸成分 |              | ジアミン成分    |              | 末端封止剤 |              | 極限粘度 $[\eta]$<br>(dl/g) | 末端封止率<br>(%) |
|       | 種類       | 仕込量<br>(mol) | 種類        | 仕込量<br>(mol) | 種類    | 仕込量<br>(mol) |                         |              |
| 参考例 1 | T A      | 19.60        | NMDA/MODA | 17.0/3.0     | B A   | 0.80         | 1.04                    | 90           |
| 参考例 2 | T A      | 19.60        | NMDA/MODA | 17.0/3.0     | B A   | 0.60         | 1.30                    | 92           |
| 参考例 3 | T A      | 19.60        | NMDA/MODA | 14.0/6.0     | B A   | 0.80         | 1.07                    | 91           |

〔略号の内容〕

TA : テレフタル酸

NMDA : 1,9-ノナンジアミン

MODA : 2-メチル-1,8-オクタンジアミン

BA : 安息香酸

[0037] The dryblend of the kaolin (0.8 micrometers of mean diameters) of 67 weight sections was added and carried out to the polyamide 100 weight section of the example 1 of example 1 reference. The Oriental energy machine factory twin screw extruder "lab PURASUTO mill 2D25W" was used, and this was extruded in the state of melting with 320 degrees C of cylinder temperatures, and the rotational speed of 40rpm, and it pelletized, after cooling a strand by the cooling water tank. After carrying out the vacuum drying of this at 120 degrees C for 12 hours, using the NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL injection molding machine "NS15", the cylinder temperature was set as 320 degrees C, the die temperature was set as 150 degrees C, injection molding was carried out, and the aforementioned approach estimated the physical properties of the obtained mold goods. An evaluation result is shown in the following table 2.

[0038] The polyamide constituent was manufactured like the example 1 except having used it at a rate which showed the polyamide shown in Table 2 of an example 2 - 4 following, and the inorganic bulking agent in the following table 2. The aforementioned approach estimated the physical properties of the mold goods obtained like the example 1 using this polyamide constituent. An evaluation result is shown in the following table 2.

[0039] The polyamide constituent was manufactured like the example 1 except having used it at a rate which showed the polyamide shown in Table 2 of the example 1 of a comparison - 5 following, and the inorganic bulking agent in the following table 2. The aforementioned approach estimated the physical properties of the mold goods obtained like the example 1 using this polyamide constituent. An evaluation result is shown in the following table 2.

[0040]

[Table 2]

|                            | 実施例 1   | 実施例 2   | 実施例 3   | 実施例 4    | 比較例 1                | 比較例 2    | 比較例 3    | 比較例 4    | 比較例 5    |
|----------------------------|---------|---------|---------|----------|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| ポリアミドの種類                   | 参考例 1   | 参考例 2   | 参考例 3   | 参考例 1    | 参考例 1                | 参考例 1    | 参考例 1    | 参考例 1    | 参考例 1    |
| 無機充填剤の種類                   | カオリン    | 炭酸カルシウム | タルク     | チタン酸カリウム | —                    | カオリン     | ガラス繊維    | マイカ      | フラストナイト  |
| 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )     | 0.8     | 1.5     | 1.5     | 0.5      | —                    | 0.8      | 10       | 30       | 5        |
| 添加量 (重量部) <sup>1)</sup>    | 67      | 67      | 43      | 43       | 0                    | 200      | 43       | 43       | 43       |
| 成形品の外観                     | 光沢があり良好 | 光沢があり良好 | 光沢があり良好 | 光沢があり良好  | 光沢があり良好              | 表面が荒れている | 表面が荒れている | 表面が荒れている | 表面が荒れている |
| 成形品表面の凹凸 ( $\mu\text{m}$ ) | 2.9     | 3.3     | 3.2     | 3.2      | 2.9                  | 4.5      | 8.5      | 7.5      | 7.0      |
| 耐ハンダ性                      | ○       | ○       | ○       | ○        | <sup>x</sup><br>(そり) | ○        | ○        | ○        | ○        |
| 寸法安定性 (%)                  | 0.1     | 0.1     | 0.1     | 0.2      | 0.4                  | 0.1      | 0.1      | 0.1      | 0.1      |

1) ポリアミド100重量部に対する割合

[0041]

[Effect of the Invention] The mold goods obtained from the polyamide constituent of this invention are excellent in the thermal resistance at the time of moisture absorption, dimensional stability, and surface smooth nature, and its surface appearance is beautiful.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-204244  
(P2000-204244A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テーマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------------------|
| C 0 8 L 77/06             |      | C 0 8 L 77/06 | 4 J 0 0 2                |
| C 0 8 K 3/00              |      | C 0 8 K 3/00  |                          |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

|           |                        |            |   |
|-----------|------------------------|------------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-8988             | (71) 出願人   | 000001085<br>株式会社クラレ<br>岡山県倉敷市酒津1621番地  |
| (22) 出願日  | 平成11年1月18日 (1999.1.18) | (72) 発明者   | 岡 秀明<br>岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内   |
|           |                        | (72) 発明者   | 田村 興造<br>岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  |
|           |                        | F ターム (参考) | 4J002 CL031 DE076 DE106 DE136<br>DE146 DE236 DG026 DG046<br>DJ006 DJ016 DJ036 DJ046<br>DJ056 DK006 FA086 FD010<br>FD016 FD070 FD130 |

(54) 【発明の名称】 ポリアミド組成物

(57) 【要約】

【課題】 吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れ、表面外観が美麗である成形品を与えることができるポリアミド組成物およびそれからなる成形品を提供すること。

【解決手段】 テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位 (a) と、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位 (b) とからなるポリアミド (A) 100重量部に対して、平均粒径が2μm以下の無機充填剤 (B) 0.1～120重量部を配合してなるポリアミド組成物；並びに該ポリアミド組成物からなる成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位(a)と、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位(b)とからなるポリアミド(A)100重量部に対して、平均粒径が2 $\mu$ m以下の無機充填剤(B)0.1～120重量部を配合してなるポリアミド組成物。

【請求項2】 炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位が、1,9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位である請求項1記載のポリアミド組成物。

【請求項3】 ポリアミド(A)の、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.4～3.0dl/gである請求項1または2記載のポリアミド組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載のポリアミド組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半芳香族ポリアミドと特定の平均粒径を有する無機充填剤とからなるポリアミド組成物およびそれからなる成形品に関する。本発明のポリアミド組成物を用いれば、吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れており、表面外観が美麗である成形品が得られる。

【0002】

【従来の技術】従来からナイロン6、ナイロン66などに代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と熔融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では、耐熱性不足、吸水による寸法安定性不良などの問題点も指摘されている。特に近年、電気・電子部品分野では小型高性能化への要求が高く、製造技術や材料に対してより高度な要求がなされるようになってきた。例えば、基板への電子部品の実装方法として、高密度実装ができる、いわゆる表面実装技術の浸透が著しく、それに伴いリフローハンダ耐熱性、表面平滑性、寸法安定性に優れた材料が要求されるようになった。

【0003】このような世の中の要求に対し、半芳香族ポリアミドを用いた種々のポリアミド組成物が提案されている。例えば、特開昭59-53536号公報には、半芳香族ポリアミドに平均粒径が0.1 $\mu$ m～200 $\mu$ mの粉末状充填剤を配合してなるポリアミド組成物が、耐熱性、機械的特性、化学的特性、成形性に優れていることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らの研究によれば、特開昭59-53536号公報の実施例に具体的に記載されているような平均粒径が20

～35 $\mu$ m程度の粉末状充填剤を使用する場合には、吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性の全てを満足するという世の中の高度な要求を満足できないことが確認された。

【0005】本発明の目的は、吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れ、表面外観が美麗である成形品を与えるポリアミド組成物およびそれからなる成形品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、半芳香族ポリアミドに対し、平均粒径が2 $\mu$ m以下の無機充填剤を配合することによって始めて、吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れ、表面外観が美麗である成形品を与えるポリアミド組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位(a)と、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位(b)とからなるポリアミド(A)100重量部に対して、平均粒径が2 $\mu$ m以下の無機充填剤(B)0.1～120重量部を配合してなるポリアミド組成物に関する。さらに、本発明は該ポリアミド組成物からなる成形品に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に用いられるポリアミド(A)を構成するジカルボン酸単位としては、テレフタル酸単位を60～100モル%含有している必要があり、70～100モル%含有しているのが好ましく、90～100モル%含有しているのがさらに好ましい。テレフタル酸単位の含有量が60モル%未満の場合には、得られるポリアミド組成物の低吸水性、耐薬品性などの諸物性が低下するため好ましくない。

【0009】テレフタル酸単位以外の他のジカルボン酸単位としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、4,4-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4-ジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができ、これらの

うち1種または2種以上を含ませることができる。これらのなかでも芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を含ませることが好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸から誘導される単位を、熔融成形が可能な範囲内で含ませることができる。

【0010】本発明に用いられるポリアミド(A)を構成するジアミン単位(b)としては、炭素数6~18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60~100モル%含有している必要があり、75~100モル%含有しているのが好ましく、90~100モル%含有しているのがさらに好ましい。炭素数6~18の脂肪族アルキレンジアミン単位の含有量が60モル%未満の場合には、得られるポリアミド組成物の吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性が低下するため好ましくない。かかる炭素数6~18の脂肪族アルキレンジアミン単位として、例えば、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミンなどの直鎖状脂肪族アルキレンジアミン；1-ブチル-1,2-エタンジアミン、1,1-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1-エチル-1,4-ブタンジアミン、1,2-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1,3-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、1,4-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、2,3-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、3,3-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,2-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4-ジエチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,2-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,3-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,4-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2,5-ジメチル-1,7-ヘプタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、3-メチル-1,8-オクタンジアミン、4-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,3-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、1,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、2,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、3,4-ジメチル-1,

$$\text{末端封止率 (\%)} = [(A-B) \div A] \times 100 \quad (1)$$

〔式中、Aは分子鎖末端基総数（これは通常、ポリアミド分子の数の2倍に等しい）を表し、Bはカルボキシル基末端およびアミノ基末端の合計数を表す。〕

【0015】末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止

8-オクタンジアミン、4,5-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、2,2-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、3,3-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、4,4-ジメチル-1,8-オクタンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミンなどの分岐鎖状脂肪族アルキレンジアミンなどから誘導される単位を挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0011】上記の脂肪族アルキレンジアミン単位の中では、1,6-ヘキサレンジアミン、1,8-オクタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミンなどから誘導される単位が好ましい。特に、1,9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位が最も好ましい。1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を併用する場合には、1,9-ノナンジアミン単位：2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位のモル比は、99:1~1:99であるのが好ましく、95:5~40:60であるのがより好ましく、90:10~60:40であるのがさらに好ましい。1,9-ノナンジアミン単位および/または2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を上記の割合で含有するポリアミドを用いると、吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性がより優れた成形品が得られるので好ましい。

【0012】本発明に用いられるポリアミド(A)は、好ましくはその分子鎖の末端基の10%以上が、より好ましくは40%以上が、さらに好ましくは70%以上が末端封止剤により封止されている。末端封止率が10%以上のポリアミドを用いると、熔融安定性、耐熱水性などがより優れたポリアミド組成物が得られるので好ましい。

【0013】ポリアミド(A)の末端封止率は、ポリアミドに存在しているカルボキシル基末端、アミノ基末端および末端封止剤によって封止された末端の数をそれぞれ測定し、下記の式(1)により求めることができる。各末端基の数は、<sup>1</sup>H-NMRにより、各末端基に対応する特性シグナルの積分値より求めるのが精度、簡便さの点で好ましい。

【0014】

末端の安定性などの点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

【0016】末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのなかでも、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【0017】末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのなかでも、反応性、高沸点、封止末端の安定性および価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【0018】本発明に用いられるポリアミド(A)は、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.4~3.0dl/gであるのが好ましく、0.6~2.0dl/gであるのがより好ましく、0.8~1.6dl/gであるのがさらに好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が上記の範囲内のものを使用すれば、力学的特性、耐熱性などに優れたポリアミド組成物が得られるので好ましい。

【0019】本発明に用いられる無機充填剤(B)は、平均粒径が2 $\mu$ m以下である必要があり、0.05~1.9 $\mu$ mであるのが好ましく、0.1~1.8 $\mu$ mであるのがより好ましい。平均粒径が上記の範囲内のものを用いることにより、表面平滑性、表面美麗性、耐熱性、寸法安定性、成形性の全てに優れた成形品が得られる。

【0020】本発明に用いられる無機充填剤(B)としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、ケイ酸アルミニウム(カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト)、ケイ酸マグネシウム(タルク、アタパルジャイト)、ケイ酸カルシウム(ゾノトライト、ワラストナ

イト)、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、アルミナ、セリサイト、マイカ、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化チタン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、炭酸バリウム、窒化ホウ素、二硫化モリブデン等を挙げることができ、これらのうち、1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、工業的な入手のし易さ、価格、取扱い易さなどの観点から、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフィライト、タルク、シリカなどが好ましい。これらの無機充填剤の形状としては、無定形、針状、板状のいずれでも構わないが、無定形のものを使用すると寸法安定性の異方性が少ない成形品が得られ、針状または板状のものを使用すると、強度や弾性率が高い成形品が得られる。さらに、無機充填剤(B)の表面は、ポリアミド中への分散性を高める目的で、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の高分子あるいは低分子の表面処理剤で処理されていることが好ましい。

【0021】本発明のポリアミド組成物は、上記のポリアミド(A)100重量部に対して、上記の無機充填剤(B)を0.1~120重量部の割合で含有しており、0.5~110重量部の割合で含有しているのが好ましい。無機充填剤(B)の含有量が、ポリアミド(A)100重量部に対して0.1重量部未満の場合には、耐熱性、寸法安定性、表面平滑性、表面美麗性の全てに優れた成形品が得られない。一方、無機充填剤(B)の含有量が、ポリアミド(A)100重量部に対して120重量部を越える場合には、成形性が劣っている。

【0022】本発明のポリアミド組成物には、必要に応じて、通常ガラス繊維、炭素繊維、液晶樹脂繊維、平均粒径が2 $\mu$ mより大きい無機充填剤、グラファイト、ポリテトラフルオロエチレンなどの有機充填剤等を、本発明の効果が損なわれない範囲内で用いることができる。その他必要に応じて、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリエステル、脂肪族ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、液晶ポリマーなどの他種ポリマー；着色剤；紫外線吸収剤；光安定化剤；ヒンダードフェノール系、チオ系、リン系、アミン系などの酸化防止剤；帯電防止剤；臭素化ポリマー、酸化アンチモン、金属水酸化物などの難燃剤；結晶核剤；可塑剤；離型剤；滑剤などを配合することもできる。

【0023】本発明のポリアミド組成物は、前記のポリアミド(A)、無機充填剤(B)および必要に応じて他の成分を、所望の方法で混合することにより製造することができる。例えば、樹脂の混合に通常用いられるような縦型または水平型の混合機を用いて、前記のポリアミド(A)、無機充填剤(B)および必要に応じて他の成分を所定の割合で混合した後、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の熔融混練機を使用して熔融混練することにより製造することができる。

その他の方法としては、例えば、ポリアミド（Ａ）の重合段階において、無機充填剤（Ｂ）および必要に応じて他の成分を配合してもよい。

【００２４】本発明のポリアミド組成物を使用して成形品を製造する際に、目的とする成形品の種類、用途、形状などに応じて、一般に、熱可塑性樹脂組成物に対して用いられている種々の成形方法や成形装置を使用することができる。例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの任意の成形法によって成形品を製造することができる。具体的には、本発明のポリアミド組成物を、シリンダ温度が２８０～３４０℃に調整された射出成形機のシリンダ内で熔融させ、所定の形状の金型内に導入（射出）することにより成形品を製造することができる。また、シリンダ温度が２８０～３４０℃に調整された押出機内でポリアミド組成物を熔融させ、口金ノズルより紡出することにより、繊維状の成形体を製造することができる。さらに、シリンダ温度が２８０～３４０℃に調整された押出機内でポリアミド組成物を熔融させ、Ｔダイから押し出すことにより、フィルムやシート状の成形品を製造することができる。

【００２５】本発明のポリアミド組成物から得られた成形品は、さらに、成形品の表面に塗料、金属、他種ポリマー等からなる被覆層を形成した状態で使用することも

$$\eta_{inh} \text{ (dl/g)} = [\ln(t_1/t_0)] / c \quad (2)$$

〔式中、 $\eta_{inh}$ は各試料溶液の固有粘度（dl/g）を、 $t_0$ は溶媒の流下時間（秒）を、 $t_1$ は試料溶液の流下時間（秒）を、 $c$ は溶液中の試料の濃度（g/dl）を表す。〕

【００３０】成形品の外観：縦１０ｃｍ×横４ｃｍ×厚み１ｍｍの成形品を射出成形で作製して、成形品の外観を目視にて評価した。

【００３１】成形品表面の凹凸：縦１０ｃｍ×横４ｃｍ×厚み１ｍｍの射出成形品の中央部を流れ方向に対して垂直に破断し、断面を顕微鏡で観察することにより成形品表面の凹凸の最大値を測定した。

【００３２】耐ハンダ性（吸湿時の耐熱性）：縦１０ｃｍ×横４ｃｍ×厚み１ｍｍの射出成形品を、８０℃、９０％RHの恒温恒湿槽中に２４時間放置した後、２６０℃のハンダ浴中に６０秒間浸漬させた時の外観変化を目視にて観察し、外観変化が生じなかった場合を「○」、そりや膨れなどの外観変化が生じた場合を「×」と評価した。

【００３３】寸法安定性：縦１０ｃｍ×横４ｃｍ×厚み１ｍｍの射出成形品を、１６０℃で４時間加熱したときの加熱収縮率（流れ方向）を測定した。

【００３４】参考例１

テレフタル酸３２５６．１ｇ（１９．６０モル）、１，９－ノナンジアミン２９６０．９ｇ（１７．０モル）、２－メチル－１，８－オクタンジアミン４７４．９

できる。

【００２６】本発明のポリアミド組成物から得られる成形品は、吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れており、表面外観が美麗であるので、例えば、コネクタ、スイッチ、リレー、プリント配線板等の電子部品、ランプリフレクタ等の反射鏡、ギヤ、カム等のような摺動部品、エアインテークマニホールドなどの自動車部品、流し台などの水回り部品、種々の装飾部品、あるいは、フィルム、シート、繊維などの種々の用途に用いることができる。

【００２７】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の極限粘度、成形品の外観、成形品表面の凹凸、耐ハンダ性、寸法安定性は以下の方法により評価した。

【００２８】極限粘度 $[\eta]$ ：ポリアミドを濃硫酸に溶かして、濃度が０．０５ｇ／dl、０．１ｇ／dl、０．２ｇ／dlおよび０．４ｇ／dlの試料溶液をそれぞれ調製し、各試料溶液の３０℃における流下時間（秒）を測定して、下記の式（２）より各試料溶液の固有粘度を算出し、それを濃度０に外挿した値を極限粘度 $[\eta]$ （dl/g）とした。

【００２９】

（３．０モル）、安息香酸９７．７ｇ（０．８０モル）、次亜リン酸ナトリウム水和物６．８ｇ（原料に対して０．１重量％）および蒸留水２．２リットルを、内容積２０リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。１００℃で３０分間攪拌し、２時間かけて内部温度を２１０℃に昇温した。この時、オートクレーブは２２ｋｇ／ｃｍ<sup>２</sup>まで昇圧した。そのまま１時間反応を続けた後２３０℃に昇温し、その後２時間、２３０℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を２２ｋｇ／ｃｍ<sup>２</sup>に保ちながら反応させた。次に、３０分かけて圧力を１０ｋｇ／ｃｍ<sup>２</sup>まで下げ、更に１時間反応させて、極限粘度 $[\eta]$ が０．２１dl/gのプレポリマーを得た。これを、１００℃、減圧下で１２時間乾燥し、２ｍｍ以下の大きさまで粉碎した。これを２３０℃、０．１ｍｍHg下にて、１０時間固相重合し、融点が３０８℃、極限粘度 $[\eta]$ が１．０４dl/g、末端封止率が９０％である白色のポリアミドを得た。

【００３５】参考例２、３

ジカルボン酸成分、ジアミン成分および末端封止剤（安息香酸）を、下記の表１に示した割合で用いる以外は、参考例１と同様に製造することによりポリアミドを得た。得られたポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ 、末端封止率を下記の表１に示す。

【００３６】

【表１】

|       | ポリアミド用原料 |              |           |              |       |              | ポリアミド                    |              |
|-------|----------|--------------|-----------|--------------|-------|--------------|--------------------------|--------------|
|       | ジカルボン酸成分 |              | ジアミン成分    |              | 末端封止剤 |              | 極限粘度[ $\eta$ ]<br>(dl/g) | 末端封止率<br>(%) |
|       | 種類       | 仕込量<br>(mol) | 種類        | 仕込量<br>(mol) | 種類    | 仕込量<br>(mol) |                          |              |
| 参考例 1 | T A      | 19.60        | NMDA/MODA | 17.0/3.0     | B A   | 0.80         | 1.04                     | 90           |
| 参考例 2 | T A      | 19.60        | NMDA/MODA | 17.0/3.0     | B A   | 0.60         | 1.30                     | 92           |
| 参考例 3 | T A      | 19.60        | NMDA/MODA | 14.0/6.0     | B A   | 0.80         | 1.07                     | 91           |

【略号の内容】

TA : テレフタル酸

NMDA : 1,9-ノナンジアミン

MODA : 2-メチル-1,8-オクタンジアミン

BA : 安息香酸

【0037】実施例 1

参考例 1 のポリアミド 100 重量部に対して 67 重量部のカオリン（平均粒径 0.8  $\mu$ m）を加え、ドライブレンドした。これを東洋精機製作所製の二軸押出機「ラボプラストミル 2D25W」を使用して、シリンダー温度 320℃、40rpm の回転速度で熔融状態で押し出し、冷却水槽でストランドを冷却した後ペレット化した。これを 120℃で 12 時間真空乾燥した後、日精樹脂工業製射出成形機「NS15」を用いて、シリンダー温度を 320℃、金型温度を 150℃に設定して射出成形し、得られた成形品の物性を前記の方法で評価した。評価結果を下記の表 2 に示す。

【0038】実施例 2～4

下記の表 2 に示したポリアミドおよび無機充填剤を、下

記の表 2 に示した割合で使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリアミド組成物を製造した。このポリアミド組成物を用いて実施例 1 と同様にして得られた成形品の物性を前記の方法で評価した。評価結果を下記の表 2 に示す。

【0039】比較例 1～5

下記の表 2 に示したポリアミドおよび無機充填剤を、下記の表 2 に示した割合で使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてポリアミド組成物を製造した。このポリアミド組成物を用いて実施例 1 と同様にして得られた成形品の物性を前記の方法で評価した。評価結果を下記の表 2 に示す。

【0040】

【表 2】

|                         | 実施例 1   | 実施例 2   | 実施例 3   | 実施例 4    | 比較例 1   | 比較例 2    | 比較例 3    | 比較例 4    | 比較例 5    |
|-------------------------|---------|---------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|
| ポリアミドの種類                | 参考例 1   | 参考例 2   | 参考例 3   | 参考例 1    | 参考例 1   | 参考例 1    | 参考例 1    | 参考例 1    | 参考例 1    |
| 無機充填剤の種類                | カオリン    | 炭酸カルシウム | タルク     | チタン酸カリウム | —       | カオリン     | ガラス繊維    | マイカ      | ワラストナイト  |
| 平均粒径 (μm)               | 0.8     | 1.5     | 1.5     | 0.5      | —       | 0.8      | 10       | 30       | 5        |
| 添加量 (重量部) <sup>1)</sup> | 67      | 67      | 43      | 43       | 0       | 200      | 43       | 43       | 43       |
| 成形品の外観                  | 光沢があり良好 | 光沢があり良好 | 光沢があり良好 | 光沢があり良好  | 光沢があり良好 | 表面が荒れている | 表面が荒れている | 表面が荒れている | 表面が荒れている |
| 成形品表面の凹凸 (μm)           | 2.9     | 3.3     | 3.2     | 3.2      | 2.9     | 4.5      | 8.5      | 7.5      | 7.0      |
| 耐ハンダ性                   | ○       | ○       | ○       | ○        | ×       | ○        | ○        | ○        | ○        |
| 寸法安定性 (%)               | 0.1     | 0.1     | 0.1     | 0.2      | 0.4     | 0.1      | 0.1      | 0.1      | 0.1      |

1) ポリアミド100重量部に対する割合

【0041】

【発明の効果】 本発明のポリアミド組成物から得られる

成形品は、吸湿時の耐熱性、寸法安定性、表面平滑性に優れ、表面外観が美麗である。